

RUST PREVENTIVE STEEL SHEET FOR FUEL TANK EXCELLENT IN WELDABILITY, CORROSION RESISTANCE AND DURABILITY

Patent Number: JP2000204463
Publication date: 2000-07-25
Inventor(s): FUDA MASAHIRO;; ISAKI TERUAKI;; MAKI JUN;; EGUCHI HARUHIKO
Applicant(s): NIPPON STEEL CORP
Requested Patent: ☐ JP2000204463
Application Number: JP19990005655 19990112
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C2/12; B32B15/08; C23C28/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rust preventive steel sheet combining excellent resistance weldability, corrosion resistance and durability as the stock for an automotive fuel tank.

SOLUTION: The surface of a steel sheet is provided with a coating layer contg. 3 to 13 wt.% Si, and the balance Al with inevitable impurities, and the roughness of the surface is controlled to $\leq 2.0 \mu\text{m}$ by Ra. As the stock for a fuel tank, the thickness of an Fe-Al-Si alloy layer is $\leq 4 \mu\text{m}$, the thickness of an Al-Si alloy plating layer including an alloy layer is 8 to $30 \mu\text{m}$, and, on the plating layer, a treated film composed of at least one kind among the compds. of Cr, Si, P and Zn and resins is formed by 0.005 to 2.0 g/m² in the total content. It has good resistance weldability, is excellent in corrosion resistance and durability and is optimum as a fuel tank stock.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-204463
(P2000-204463A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000. 7. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 2 3 C 2/12		C 2 3 C 2/12	4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	G 4 K 0 2 7
C 2 3 C 28/00		C 2 3 C 28/00	A 4 K 0 4 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-5655

(22) 出願日 平成11年1月12日 (1999. 1. 12)

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 布田 雅裕

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72) 発明者 伊崎 輝明

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(74) 代理人 100074790

弁理士 椎名 強

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶接性、耐食性および耐久性に優れる燃料タンク用防錆鋼板

(57) 【要約】

【課題】 自動車燃料タンク用素材として優れた抵抗溶接性、耐食性、耐久性を兼備する防錆鋼板を提供する。

【解決手段】 鋼板の表面に、Siが3～13重量%、残部がAl及び不可避免的不純物からなる被覆層を有し、その表面の粗さをRaで2.0μm以下にすることを特徴とする溶接性、耐食性および耐久性に優れる燃料タンク用防錆鋼板。燃料タンク用素材として、Fe-Al-Si合金層の厚みが4μm以下であって、合金層を含むAl-Si合金めっき層の厚みが8μm以上30μm以下であること、めっき層上に、Cr, Si, P, Znの化合物及び樹脂の少なくとも1種からなる処理皮膜を、総量が0.005g/m²以上2.0g/m²形成することにより、溶接性、耐食性および耐久性に優れる燃料タンク用防錆鋼板が得られる。

【効果】 本発明によるアルミめっき鋼板は、良好な抵抗溶接性を有し、耐食性、耐久性に優れており、燃料タンク素材として最適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼板の表面に、Siが3～13重量%、残部がAl及び不可避的不純物からなる被覆層を有し、その表面の粗さをRaで2.0μm以下にすることを特徴とする溶接性、耐食性および耐久性に優れた燃料タンク用防錆鋼板。

【請求項2】 鋼板とAl-Si合金めっき層界面に形成されるFe-Al-Si合金層の厚みが4μm以下であって、合金層を含むAl-Si合金めっき層の厚みが8μm以上30μm未満であることを特徴とする請求項1に記載の溶接性、耐食性および耐久性に優れた燃料タンク用防錆鋼板。

【請求項3】 めっき層上に、Cr, Si, P, Znの化合物及び樹脂の少なくとも1種からなる処理皮膜を、総量が0.005g/m²以上2.0g/m²形成したことを特徴とする請求項1または2に記載の溶接性、耐食性および耐久性に優れた燃料タンク用防錆鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車の燃料タンク用素材として長期間の使用に耐えうる防錆力、耐久性を有し、かつ製造時に安定して加工、溶接が可能である燃料タンク用防錆鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車の燃料容器（燃料タンク）は、通常車体のデザインに合わせて最後に設計されることが多く、そのため形状は一般に複雑である。また、燃料容器は自動車の重要保安部品であるため、その使用材料には優れた深絞り性はもちろんのこと、燃料に対して十分な耐食性を有していること、燃料の漏洩や、透過が無いこと、成形後の疲労、あるいは衝撃による割れが無いこと等が要求される。これに加え、容易に安定して接合できる材料であることが求められる。

【0003】これら様々な特性を有する材料として、燃料に対して十分な耐食性を有し、腐食生成物の発生も少なく、溶接やハンダ付けが容易で生産効率の優れたPb-Snめっき鋼板による燃料容器がこれまで一般に使用されてきた（特公昭57-61833号公報）。しかし、一方で周知のようにPbは環境に負荷を与える金属であるため、最近ではPbを全く使用しない燃料容器が求められ、その候補としてAl-Si合金めっき（以下「アルミめっき」と称する）鋼板製の燃料容器が検討されるようになってきた。

【0004】アルミめっきは、その表面に安定な酸化皮膜が形成されるため、ガソリンを始めとしてアルコールやガソリンが劣化したときに生じる有機酸に対し、良好な耐食性を示す。しかしながらアルミめっき鋼板を燃料タンクとして使用する際に課題がいくつかある。その一つは加工性で、アルミめっき鋼板は被覆層と鋼板との界面に生成する非常に硬質なFe-Al-Si金属間化合

物（以下合金層と称する）のため、この部分を起点としてめっき剥離やめっきのクラックを生じ易い。

【0005】この課題に対しては、例えば特開平9-53166号公報に記載されているように、めっき後の冷却速度、再加熱により解決できる方法が示されている。もう一つの課題が溶接性である。すなわちアルミめっき鋼板はスポット溶接やシーム溶接等の抵抗溶接は可能ではあるが、被覆金属のAlは通常電極として使用されるCuとの親和性が高く、溶接時に電極表面に脆いAl-CuもしくはAl-Cu-Fe合金を形成し、これが連続作業中に欠損していった不安定な発熱現象を誘発するようになり、溶接不良に陥るという問題を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の溶接性に対する課題を解決することで、Pbを使用せず、燃料タンク用防錆鋼板として十分な耐食性、耐久性を有し、かつ安定製造を可能とした新しい燃料タンク用防錆鋼板を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、シーム及びスポットの抵抗溶接性に及ぼす諸因子を詳細に検討した結果、表面の粗度を制御することで適正な接触抵抗値を得ることができ、良好な抵抗溶接性が得られることを知見した。加えて表面に均一な皮膜厚みの処理被覆層を形成すること、さらにめっき付着量を制御することが重要であることを見出し、本発明を完成させたものである。

【0008】一般にアルミめっき鋼板の接触抵抗値は最表面の酸化皮膜厚み、あるいはクロメート皮膜などの後処理皮膜厚みに依存する。適度な接触抵抗値が得られれば、板-板間の接触部を熔融させるのに必要な発熱が効率良く生じ、熔融部が均一に広がって正常なナゲットを形成する。しかし、めっき層の表面の粗度が過大であると、表面皮膜の形成が不均一になって通電箇所のバラツキが生じたり、板-板間の凸部同士の接触により局部的に過大通電が生じてチリ発生による損耗が生じ、電流密度を低下させ、連続作業性が著しく低下する。また、粗度、皮膜厚みが適正であってもめっき付着量が多すぎると、通電加熱により熔融するAl量が多くなり、電極Cuが損耗する量も多くなるため、連続作業性は低下する。

【0009】本発明はこれらの知見に基づくもので、その要旨とするところは次のようなものである。

(1) 鋼板の表面に、Siが3～13重量%、残部がAl及び不可避的不純物からなる被覆層を有し、その表面の粗さをRaで2.0μm以下とすることを特徴とする溶接性、耐食性および耐久性に優れた燃料タンク用防錆鋼板。

(2) 鋼板とAl-Si合金めっき層界面に形成されるFe-Al-Si合金層の厚みが4μm以下であって、

合金層を含むAl-Si合金めっき層の厚みが $8\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする前記(1)に記載の溶接性、耐食性および耐久性に優れた燃料タンク用防錆鋼板。

(3)めっき層上に、Cr, Si, P, Znの化合物及び樹脂の少なくとも1種からなる処理皮膜を、総量が $0.005\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 形成したことを特徴とする前記(1)または(2)に記載の溶接性、耐食性および耐久性に優れた燃料タンク用防錆鋼板である。

【0010】次に本発明を詳細に説明する。まずAl-Si合金めっき層について述べる。Al-Siめっき層中には、溶融めっき金属被覆時に生成する合金層の制御が目的でSiを合金化している。このSiの含有量は、3~13%が好適である。3%未満だとFe-Al合金層が急激に厚く成長し、加工時にめっき層割れを助長して耐食性に悪影響を及ぼす。一方、13%超ではめっき層の加工性が低下するため、Si含有量は3~13%とした。

【0011】めっき表面の粗度の限定理由であるが、表面粗度は次に述べる後処理皮膜と関連して接触抵抗値制御に最も重要である。表面粗度がRaで $2.0\mu\text{m}$ 超であると表面に形成される皮膜の厚みにバラツキが生じ、局部発熱を誘発しやすく、抵抗溶接性が低下する。抵抗溶接性の観点からは皮膜厚みが均一であればあるほど望ましく、下限は特に設けない。したがって本発明ではRaで $2.0\mu\text{m}$ 以下とする。なお、RaはJIS B 0601に規定される中心線平均粗さである。この表面粗度の制御は、鋼板の粗度、めっき条件、めっき後の冷却条件、調質圧延等によって制御されるものとする。

【0012】めっき層の厚みについては、合金層まで含めて厚み $8\sim 30\mu\text{m}$ が好ましい。 $8\mu\text{m}$ 未満では耐食性が不十分である。付着量が多ければ多いほど耐食性は良好になるが、 $30\mu\text{m}$ 超では抵抗溶接時にAlの溶解量が増大し、電極CuとAlの反応を助長して電極損耗を促進する。鋼板とめっき層の界面に存在するFe-Al-Si合金層は、めっき層に比較して非常に硬いために加工時にクラックを生じ易い。この合金層厚みが厚すぎると、合金層上部のめっき層にクラックが伝播し、めっき層中に割れを生じることとなり、耐食性の劣化が懸念される。したがって、合金層は薄いほど望ましく、 $4\mu\text{m}$ 以下とする。

【0013】さらに、本発明においてはめっき後処理皮膜を加えることにより、必要とされた接触抵抗値を得、かつ耐食性向上に寄与させることができる。使用するめっき後処理皮膜としては、めっき層上に、Cr, Si, P, Znの化合物及び樹脂の少なくとも1種からなる皮膜を用い、その付着量は総量で $0.005\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下とする。付着量が $0.005\text{g}/\text{m}^2$ 未満では必要な接触抵抗値が得られない。また、 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 超では接触抵抗値が過大になること、外観が低下することから好ましくない。

【0014】Cr化合物としてはクロム酸あるいはクロム酸塩として、防錆能を向上させるために添加される。Si化合物としては、酸化物、弗化物として皮膜特性向上のために添加される。P化合物は有機・無機のリン酸あるいはリン酸化合物として皮膜の密着性・耐食性向上のために添加される。Zn化合物はCr化合物と同様に防錆作用の向上を目的として添加される。樹脂としては、アクリル樹脂などの水分散性樹脂、ポリエチレンなどの水性エマルジョンが耐食性、加工性の向上を目的として添加される。これらは用途に応じ、1種もしくは2種以上を配合して使用することができる。

【0015】また、めっき層の加工時における損傷を抑制することを目的とした潤滑剤を含有した有機樹脂被覆、耐疵付き性の向上を目的とした保護皮膜、耐食性向上を目的とした良密着性の有機樹脂皮膜等の有機皮膜処理を施すことも可能である。これらの効果を発現する皮膜厚みとしては $0.2\sim 10\mu\text{m}$ が性能を満足させる上で適切である。燃料タンク材料としては、皮膜厚みとして $0.2\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。 $0.2\mu\text{m}$ 未満では加工性や耐食性などの目的特性に対する寄与が充分でなく、 $2\mu\text{m}$ 超だと接触抵抗値が大きくなりすぎ、溶接性の低下を招く。

【0016】使用されるめっき原板は特に限定するものではなく普通鋼であってもCr含有鋼であっても良い。ただし自動車用燃料タンク材料の場合、自動車下部に適応した厳しい加工のために高い加工性と強度が要求される。そのため、IF鋼の使用が望ましく、重量%でC: 0.01%以下、Si: 0.2%以下、Mn: 0.6%以下、P: 0.04%以下、酸可溶Al: 0.1%以下、N: 0.01%以下、Ti, Nbの1種または2種以上を合計で(C+N)量の原子当量以上0.2%以下、B: 0.0001~0.0030%を含有することが望ましい。

【0017】溶融めっき後の後処理としては、Cr, Si, P, Znの化合物及びアクリル樹脂の少なくとも1種以上よりなる皮膜、有機皮膜処理のほかに、溶融めっき後の外観均一化処理であるゼロスパンゲル処理(minimized spangling)、めっき層の加工性改善処理である焼鈍処理等があり得るが、本発明においては特にこれらを限定せず、適用することも可能である。

【0018】次に実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【実施例】表1に示す成分の鋼を通常の転炉-真空脱ガス処理により溶製し、鋼片とした後、熱間圧延、冷間圧延を経て板厚 0.8mm の冷延鋼板を得た。この鋼板を無酸化炉-還元炉方式のラインを使用して還元-焼鈍を行った後、Al-Siめっき浴に浸漬して溶融めっきを

行った。めっき後ガスワイピングでめっき付着量を片面あたり8～40 μ mに調節した。浴温は670℃とし、Siの組成は0～15%まで変更した。こうして製造しためっき鋼板を種々の粗度を有するロールで調質圧延し

て表面粗度を調節した。次いで表2に示す各種処理を施し、性能評価(表3)を行った。

【0019】

【表1】

表1 めっき原板の成分

符号	C	Si	Mn	P	S	Ti	Nb	Al	B	N
A	0.0030	0.09	0.30	0.008	0.012	0.03	0.002	0.05	0.0003	0.0033
B	0.0010	0.03	0.32	0.007	0.011	0.04	0.002	0.04	0.0002	0.0032

【0020】

【表2】

表2 各種処理の組成

符号	処理の種類	クロム酸		リン酸化合物	シリカ	有機高分子化合物
			濃度			
実施例 C液	クロメートA	還元クロム酸 Cr ³⁺ /Cr ⁶⁺ 5.0/5.0	20g/l	リン酸 30g/l	コロイダルシリカ 40 g/l	ポリアクリル酸 5 g/l
実施例 D液	クロメートB	クロム酸	30g/l	—	コロイダルシリカ 60 g/l	—
実施例 E液	有機-無機複合処理A	還元クロム酸 Cr ³⁺ /Cr ⁶⁺ 5.5/4.5	20g/l	リン酸 60g/l	コロイダルシリカ 60 g/l	エポキシ-アクリル酸共重合体 20 g/l
実施例 F液	有機-無機複合処理B	還元クロム酸 Cr ³⁺ /Cr ⁶⁺ 5.5/4.5	20g/l	リン酸 20g/l	コロイダルシリカ 30 g/l	アクリル酸:120g/l ポリエチレン樹脂:10 g/l

【0021】性能評価方法は以下によった。

(1) 表面粗度

表面粗度計にてRa値を測定した。異なる3ヶ所について測定し、その平均値を測定値とした。

(2) プレス加工性評価

油圧成形試験機により、直径50mmの円筒ポンチを用いて、絞り比2.3で成形試験を行った。このときのしわ抑え圧は500kgで行い、成形性の評価は次の指標によった。

○：成形可能で、めっき層の欠陥無し

△：成形可能で、めっき層にわずかに疵発生

×：成形可能で、めっき層に剥離発生

【0022】(3) 溶接性評価

①スポット溶接性

下記に示す溶接条件でスポット溶接を行い、ナゲット径が4 \sqrt{t} (tは板厚)を切った時点までの連続打点数を評価した。

(溶接条件)

溶接電流：10kA、加圧力：220kg、溶接時間：

12サイクル、

電極先端径：6mm ϕ 、電極形状：ドーム型

(評価基準)

◎：連続打点1000点以上

○：連続打点500～1000点未満

△：連続打点250～500点未満

×：連続打点250点未満

【0023】②シーム溶接性

R6mm- ϕ 250mm電極輪を用い、溶接電流13kA、加圧力400kg、通電2on-2offで10mのシーム溶接を行った後、JIS-Z-3141に示す試験片を作製し、漏れ試験を実施した。また、漏れ試験と同様に断面溶け込み状況、電極表面の汚染状況を観察し、次の評価を行った。

◎：漏れ無し(溶け込み部良好、電極表面の汚れほとんど無し)

○：漏れ無し(溶け込み部良好、電極表面の汚れ小)

△：漏れ無し(溶け込み部良好、電極表面の汚れ大)

×：漏れ発生(穴明き多数もしくは溶け込み不良、電極

表面の汚れ大)

【0024】(4)耐食性評価

ガソリンに対する耐食性を評価した。方法は油圧成形試験機により、フランジ幅15mm、直径50mm、深さ

30mmの円筒深絞り加工した試料に、試験液を入れて、シリコンゴム製リングを介してガラスで蓋をして封入した。温度40℃で3ヶ月放置し、腐食状況を目視観察した。

(試験液) : ガソリン+蒸留水10%+ギ酸200ppm

(評価基準) : ○ : 赤錆発生0.1%未満

△ : 赤錆発生0.1~5%または白錆発生あり

× : 赤錆発生5%超または白錆顕著

【0025】

【表3】

表3 性能評価結果

	No.	原板	アルミめっき		処理液		粗度 (Ra) μm	溶接性		加工性	耐食性	総合判定
			Si%	厚み μm	種類	皮膜 付着量 (g/m ²)		スポット	シーム			
本 発 明	1	A	9	8	C液	0.010	1.05	◎	◎	◎	○	○
	2	A	9	12	C液	0.030	0.78	◎	◎	◎	◎	◎
	3	A	9	20	C液	0.100	1.35	◎	◎	◎	◎	◎
	4	A	9	23	C液	0.020	1.35	◎	◎	◎	◎	◎
	5	A	6	18	C液	0.020	1.10	◎	◎	◎	◎	◎
	6	A	11	17	C液	0.020	1.82	◎	◎	◎	◎	◎
	7	B	9	11	C液	0.020	1.79	◎	◎	◎	◎	◎
	8	A	9	25	D液	0.020	2.00	○	○	◎	◎	○
	9	A	9	30	E液	1.5	1.25	○	○	◎	◎	○
	10	A	9	15	F液	1.0	1.02	◎	◎	◎	◎	◎
比 較 例	11	A	2	40	C液	0.020	1.36	△	△	△	×	△
	12	A	15	15	C液	0.020	1.55	◎	◎	△	△	△
	13	A	9	18	C液	0.020	2.68	×	×	◎	○	△
	14	A	9	17	C液	0.020	3.01	×	×	◎	○	△

*総合判定

◎ : 非常に優れる

△ : やや劣るが使用可

○ : 優れる

× : 使用不可

【0026】

【発明の効果】本発明は、自動車燃料タンク素材としてこれまで課題であった溶接性を改善し、かつ必要な耐食性、耐久性を兼備した溶融アルミめっき鋼板を提供する

もので、今後Pb系材料が環境問題で使用困難となったときの新しい燃料タンク材として非常に有望であり、産業上の寄与も大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 真木 純

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 江口 晴彦

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

Fターム(参考) 4F100 AA04C AA20C AA22C AB02B
AB03A AB10B AB11B AB25C
AB31B AK01C AK25 BA02
BA03 BA07 BA10A BA10C
DD07B EH71B EJ69C GB32
GB90 JB02 JJ10 JL00 JM02C
YY00B
4K027 AA02 AA22 AB05 AB13 AB26
AB4S AC82 AC87 AE03 AE23
AE25
4K044 AA02 AB02 BA10 BA12 BA14
BA15 BA17 BA19 BA20 BA21
BB01 BB03 BB04 BC02 BC08
CA11 CA53 CA62